

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Deutsche Kl.: 48 d1, 1/00

Offenlegungsschrift 2149 196

Aktenzeichen: P 21 49 196.3

Anmeldetag: 1. Oktober 1971

Offenlegungstag: 2. November 1972

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 26. April 1971

Land: Japan

Aktenzeichen: 26697-71

Bezeichnung: Verfahren und Lösung zum Ätzen von Kupfer und dessen Legierungen

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Tokai Denka Kogyo K. K., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG:

Dittmann, O., Dr.; Schiff, K. L.; Fünér, A. v., Dipl.-Chem. Dr.;
Strehl, P., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Patentanwälte, 8000 München

Als Erfinder benannt: Fujimoto, Osamu, Fuji, Shizuoka (Japan)

21 49 196

ORIGINAL INSPECTED

10.72 209 845/1162

12/90

PATENTANWÄLTE

DR. O. DITTMANN K. L. SCHIFF DR. A. v. FÖNER DIPL. ING. P. STREHL

8 MÜNCHEN 90 MARIAHILFPLATZ 2 & 8

DA-4469

B e s c h r e i b u n g
zu der Patentanmeldung

der Firma

TOKAI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA
6-1, 1-chome, Ohte-machi, Chiyoda-
ku, Tokyo / Japan

betreffend

Verfahren und Lösung zum Ätzen von Kupfer und dessen Legierungen

Priorität: 26. April 1971, Japan, Nr. 26 697/1971

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Ätzen von Kupfer und dessen Legierungen mit einer sauren Peroxysulfat-Lösung. Die Erfindung betrifft insbesondere eine Ätzlösung, die ein Additiv enthält, welches die Ätzhgeschwindigkeit erhöht.

Bei der Herstellung von gedruckten-Schaltkreisen, Druckplatten, Bestandteilen elektrischer Anlagen und dergleichen erfolgt in weitem Ausmaß ein Ätzen von Kupfer und dessen Legierungen. So wird z.B. bei der Herstellung von gedruckten Schalt-

kreisen eine Folie aus einem elektrisch leitenden Metall (normalerweise aus Kupfer) auf ein elektrisch isolierendes Material, z.B. ein Epoxy- oder Phenolharz, aufgeklebt, worauf ein Teil der Oberfläche der Folie, die später den Schaltkreis bildet, mit einem Abdeckmaterial bedeckt wird, welches gegenüber einer Ätzlösung beständig ist. Der übrige Teil der Folie, der mit dem Abdeckmaterial nicht bedeckt ist, wird angeätzt, wodurch eine Platte für einen gedruckten, elektrischen Schaltkreis erhalten wird. Während als Abdeckmaterialien im allgemeinen solche Substanzen, wie Tinte, organische, lichtempfindliche Harze und dergleichen, verwendet werden, sind in den letzten Jahren die Anforderungen für gedruckte Schaltkreise mit durchgehenden Löchern für industrielle elektronische Vorrichtungen steigend und die Verwendung von metallischen Abdeckmaterialien, wie Lötmetalle, Gold, Gold-Nickel-Legierungen, Rhodium, Zinn-Nickel-Legierungen und dergleichen, ist gebräuchlicher geworden.

Ätzlösungen für Kupfer und dessen Legierungen sind im allgemeinen Lösungen von Peroxysulfaten, Mischlösungen von Hydroperoxid und Schwefelsäure, Mischlösungen von Chromsäureanhydrid und Schwefelsäure, Lösungen von Eisen (III)-chlorid, Lösungen von Kupfer (II)-chlorid sowie Lösungen von Natriumchlorit.

Wenn man von diesen bekannten Ätzmitteln Mischlösungen von Chromsäureanhydrid und Schwefelsäure, oder Lösungen von Eisen (III)-chlorid verwendet, dann werden Abfallflüssigkeiten gebildet, welche große Mengen von Metallionen, nämlich von Kupfer- und Chromionen bzw. von Kupfer- und Eisenionen, enthalten. Wegen der großen Schwierigkeiten, die bei der vollständigen Entfernung dieser Metalle aus den Abwässern auftreten, stellt die Behandlung und die Abgabe solcher Abwässer ein großes wirtschaftliches Problem dar.

Dagegen sind Peroxysulfat-Lösungen milde und daher vorzuziehende Ätzmittel, die keine schädlichen Gase erzeugen und die leicht gehandhabt werden können. Darüber hinaus ist in den Ab-

wässern des Ätzworganges als Metall lediglich Kupfer allein vorhanden, so daß anders bei den genannten Mischlösungen von Chromsäureanhydrid und Schwefelsäure oder von Eisen(III)-chlorid-Lösungen die Entfernung des Kupfers aus den Abwässern einfach ist. Es ist außerdem möglich, die verbrauchten Ätzmittel zu regenerieren und wieder zu verwenden. Da schließlich Peroxysulfat-Lösungen die Nachteile der anderen Ätzmittel nicht haben, werden sie gegenüber anderen Ätzmitteln als bevorzugt erachtet. Die Ätzung von metallischen Oberflächen mit Peroxysulfat-Lösungen, die eine Mineralsäure, z.B. Schwefelsäure, Phosphorsäure und dergleichen, enthalten, ist bereits untersucht worden. So ist beispielsweise in der bekanntgemachten japanischen Patentanmeldung 9463/64 das Ätzen mit einer Peroxymonosulfat-Lösung beschrieben. Aus den bekanntgemachten japanischen Patentanmeldungen 1620/61, 16008/61, 27517/64, 16409/65 und 11324/66 ist das Ätzen unter Verwendung einer Peroxydisulfat-Lösung bekannt.

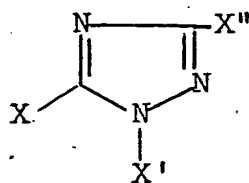
Bei der technischen Durchführung des Ätzens mit einer Peroxysulfat-Lösung als Ätzflüssigkeit ist es erforderlich, dieser eine Substanz zuzusetzen, welche die Ätzgeschwindigkeit erhöht. Zu diesem Zweck werden derzeit extrem geringe Mengen von Quecksilbersalzen verwendet. Quecksilbersalze stellen zwar stark wirksame Stoffe zur Erhöhung der Ätzgeschwindigkeit dar, doch bringt ihr Auftreten in Abwässern, die in Flüsse und dergleichen gelangen, Probleme hinsichtlich der Umweltverschmutzung mit sich. Es ist daher erforderlich, bei der Verwendung von Quecksilbersalzen Vorkehrungen zur Entfernung des Quecksilbers aus den Abwässern zu treffen. Solche Vorkehrungen zur vollständigen Entfernung des Quecksilbers erfordern aber weitere und aufwendige Verfahrensstufen.

Es ist daher trotz dieser ausgezeichneten Wirkungen der Quecksilbersalze aus Umweltschutzgründen erwünscht, das Quecksilber zu ersetzen.

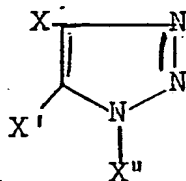
Ziel der Erfindung ist es daher, eine Peroxysulfat-Lösung zum Ätzen von Kupfer und dessen Legierungen zur Verfügung zu stellen, die ein Additiv zur erheblichen Steigerung der Ätzgeschwindigkeit dieser Metalle enthält, wobei das Additiv seine Wirkungen über ausgedehnte Zeiträume aufrechterhalten soll, billig sein soll und keine Verunreinigungen der Abwässer mit sich bringen soll.

Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

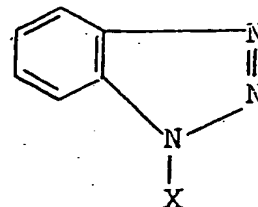
Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zum Ätzen von Kupfer und dessen Legierungen unter Verwendung einer sauren wäßrigen Peroxysulfat-Lösung als Ätzlösung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Ätzflüssigkeit verwendet, die wenigstens eine Azolverbindung der allgemeinen Formel



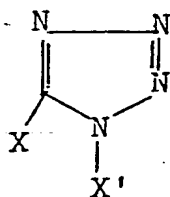
(I)



(II)

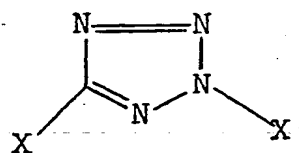


(III)



(IV)

oder



(V)

worin X, X' und X'', die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Aminogruppen, Aminoalkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, als primäre Komponente und erforderlichenfalls ein oder mehrere Halogenide als sekundäre Komponente enthält.

Als Beispiele für Azole der Formel (I) können genannt werden: 1,2,4-Triazol, 3-Methyl-1,2,4-triazol, 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol, 1-Amino-1,2,4-triazol, 3-Amino-1,2,4-triazol, 5-Amino-3-methyl-1,2,4-triazol, 3-(β -Aminoäthyl)-1,2,4-triazol und 3-Isopropyl-1,2,4-triazol.

Als Beispiele für Azole der Formel (II) können genannt werden: 1,2,3-Triazol, 1-Methyl-1,2,3-triazol, 1-Amino-1,2,3-triazol, 1-Amino-5-methyl-1,2,3-triazol, 4,5-Dimethyl-1,2,3-triazol, 1-Amino-5-(n)-propyl-1,2,3-triazol und 1-(β -Aminoäthyl)-1,2,3-triazol.

Als Beispiele für Azole der Formel (III) können genannt werden: Benzotriazol, 1-Methylbenzotriazol, 1-Aminobenzotriazol und 1-Äthylbenzotriazol.

Als Beispiele für Azole der Formeln (IV) und (V) können genannt werden: Tetrazol, 1-Methyl-tetrazol, 2-Methyl-tetrazol, 5-Amino-tetrazol, 5-Amino-1-methyl-tetrazol und 1-(β -Aminoäthyl)-tetrazol.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Halogenide sind diejenigen, die in der Ätzflüssigkeit Halogenionen freisetzen können, oder diejenigen, die durch Peroxysulfat unter Freisetzung von Halogenionen oder von gasförmigen Halogenen oxydativ zersetzt werden.

Als Beispiele können somit genannt werden: Anorganische Halogenide, wie Fluorwasserstoff und dessen Salze, Chlorwasserstoff und dessen Salze, Bromwasserstoff und dessen Salze sowie Jodwasserstoff und dessen Salze, die Oxide des Fluors, Chlors, Broms und Jods, die Oxysäuren des Chlors, Broms und Jods sowie deren Salze, und die organischen Halogenide, wie Dichlorcyanursäure und deren Salze, 1-Chlordiäthyläther und organische Säurehalogenide.

Es wurde gefunden, daß beim Auflösen der hierin genannten Azole, die eine primäre Komponente des Additivs darstellen, entweder für sich oder in verschiedenen Kombinationen mit den genannten Halogeniden, die eine sekundäre Komponente des Additivs darstellen, in der Ätzflüssigkeit eine erhebliche Steigerung der Ätzgeschwindigkeit erfolgt.

Selbst wenn lediglich die oben definierten Azolverbindungen der Peroxysulfat-Ätzlösung zugesetzt werden, dann wird im Vergleich zur Verwendung von zusatzfreien Ätzflüssigkeiten ein erheblicher Effekt erreicht, der für die Ziele der vorliegenden Erfindung bereits ausreicht. Die Verwendung von Halogeniden als sekundäre Komponente zusammen mit den Azolverbindungen ergibt jedoch eine Verstärkung der Wirkung und eine Verbesserung der praktischen Brauchbarkeit.

Der alleinige Zusatz von Halogeniden zu den Peroxysulfat-Ätzlösungen ergibt eine Abnahme der Ätzgeschwindigkeit. Daraus ergibt sich, daß die erhebliche Steigerung der Ätzgeschwindigkeit auf die Verwendung der Azolverbindungen als primärer Komponenten zurückzuführen ist. Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß durch Verwendung der erfindungsgemäßen Ätzlösung die Ätzgeschwindigkeit und das Ätzverhalten ungleich besser ist als bei der Verwendung der bekannten, Quecksilber enthaltenden Ätzlösungen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Ätzlösungen werden eine oder mehrere Azolverbindungen der angegebenen allgemeinen Formeln einer Ätzlösung in Mengen von 5 ppm bis zur maximalen Löslichkeit, vorzugsweise in Mengen von 10 bis 10 000 ppm, zugesetzt. Der Lösung können weiterhin als sekundäre Komponenten ein oder mehrere der genannten Halogenide in Mengen von 0,1 ppm bis 1000 ppm, vorzugsweise von 0,1 ppm bis 50 ppm, in Form der Halogenionen zugesetzt werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Ätzlösungen können die Azolverbindungen als primäre Komponenten und die Halogenide als sekundäre Komponenten entweder getrennt zu der Ätzlösung zugegeben werden oder man kann so vorgehen, daß man eine zuvor bereitete wäßrige Lösung der primären und sekundären Komponenten zu der Ätzlösung zugibt. In beiden Fällen werden ausgezeichnete Ergebnisse erhalten.

Obgleich der Zusatz der Azole und der Halogenidverbindungen in Mengen oberhalb der obengenannten Bereiche keine wesentlichen Nachteile mit sich bringt, wobei die Ätzgeschwindigkeit unverändert und zufriedenstellend beibehalten wird, ist ein derartiges Vorgehen aus wirtschaftlichen Gründen nicht zweckmäßig.

Im Hinblick auf die Halogenide als sekundäre Komponenten ist festzustellen, daß diese beim Zusatz zu den Peroxysulfat-Ätzlösungen zusammen mit den primären Komponenten bereits in extrem geringen Mengen eine überraschende Steigerung der Ätzgeschwindigkeit mit sich bringen. Die zugegebenen Mengen der Halogenide können daher sehr gering sein.

Der Zusatz von Chloriden zu Peroxysulfat-Lösungen zum Ätzen von Kupfer ist im Zusammenhang mit dem Ätzen von photographischen Druckplatten bereits in der bekanntgemachten japanischen Patentanmeldung 27517/64 beschrieben worden. In diesem Falle waren jedoch die zugegebenen Chloridmengen sehr groß, d.h. es wurde bei Konzentrationen von mehreren Prozent oder mehr gearbeitet. Darüber hinaus ist es bei der bekannten Ätzflüssigkeit erforderlich, ergänzende Mengen der Chloride zuzusetzen, und eine zufriedenstellende Ätzgeschwindigkeit kann nicht erhalten werden; wenn nicht die Chlorid-Konzentration in der Ätzlösung am Schluß in der Gegend von mehreren 10 Prozenten liegt.

Dagegen dienen bei der erfindungsgemäß verwendeten Ätzlösung die Halogenide lediglich als sekundäre Komponente des Additivs und die verwendeten Mengen sind im Vergleich zu der bekannten Ätzlösung sehr gering, d.h. ihre Menge beträgt nur ungefähr 1/1000 der dort verwendeten Mengen. Ferner ergibt die erfindungsgemäß verwendete Ätzlösung hinsichtlich der Ätzgeschwindigkeit gegenüber den bekannten Ätzlösungen eine mindestens dreifache Verbesserung. Der später erläuterte Ätzfaktor wird gegenüber den bekannten Ätzlösungen mindestens verdoppelt.

Bei der Verwendung der bekannten Quecksilber-Katalysatoren ist es bekannt, daß die Zumischung von Chloriden, z.B. derjenigen, die in Stadt-Wasser-Systemen enthalten sind, Nachteile, wie die drastische Verringerung der Ätzgeschwindigkeit, die Bildung von üblen Gerüchen und dergleichen, mit sich bringt. Dagegen bringt die Anwesenheit von Chloriden in den erfindungsgemäß verwendeten Ätzflüssigkeiten solche Nachteile nicht mit sich, sondern bewirkt eine erhebliche Steigerung der Wirkung der primären Komponenten.

Die erfindungsgemäß verwendeten Additive besitzen zwar eine ausgezeichnete Stabilität, wenn sie über verlängerte Zeiträume in einer Peroxysulfat-Ätzlösung vorliegen, doch werden sie aufgrund einer allmählichen oxydativen Zersetzung durch die stark oxydierenden Peroxysulfat-Verbindungen in Abbauprodukte umgewandelt.

Gleichermassen werden die Halogenide der sekundären Komponente unter Freisetzung von gasförmigen Halogenen allmählich oxydiert.

Hierdurch kann eine Verminderung der Ätzgeschwindigkeit erfolgen, die aber ohne weiteres unter Wiederherstellung der ursprünglichen Geschwindigkeit behoben werden kann, wenn man zu der Ätzlösung von neuem die Azole, gegebenenfalls in Kombination mit den Halogeniden, zusetzt.

209845/1167

-9-

MICROFILM

BAD ORIGINAL

Dabei wurde festgestellt, daß die durch die Oxydation entstehenden Zersetzungsprodukte die chemische Stabilität der Azole erhöhen, wodurch es möglich ist, die Mengen der frisch zugesetzten Azolverbindungen gering zu halten.

Wenn man das Ätzen über mehrere Wochen mit den erfindungsgemäß verwendeten Ätzlösungen durchführt, die die definierten Azolverbindungen, gegebenenfalls in Kombination mit den Halogeniden, enthalten, dann kann eine Abnahme der Ätzgeschwindigkeit festgestellt werden, die von der Abnahme der Peroxysulfat-Konzentration in der Ätzlösung bedingt ist. Diese Abnahme ist auf die Umsetzung des Peroxysulfats mit dem Kupfer zurückzuführen. Die Abnahme der Ätzgeschwindigkeit hat in diesem Fall somit nichts mit den Zusatzstoffen zu tun und sie kann ohne weiteres durch Zugabe von Peroxysulfaten beseitigt werden, ohne daß nachteilige Wirkungen und Verzögerungen aufgrund der Ansammlung von Kupfer auftreten.

Beim Ätzen von Kupfer und dessen Legierungen bei der Herstellung von Platten für gedruckte Stromkreise muß eine Anzahl von Faktoren in Erwägung gezogen werden. Solche Faktoren sind z.B. die Geschwindigkeit, mit der das Ätzmittel das Kupfer auflöst, der Ätzfaktor, das Auftreten von passiven Metalloberflächen nach dem Ätzen, die Temperatur, bei welcher das Ätzen erfolgt sowie die Wirkungen der Ätzlösungen und der Additive auf die Materialien der Grundplatten für die gedruckten Stromkreise und die Ätzeinrichtungen. Das Ätzen gemäß der vorliegenden Erfindung erfüllt sämtliche dieser Bedingungen.

Bei der Verwendung von Zusatzstoffe enthaltenden Ätzlösungen gemäß der Erfindung beträgt die Ätzgeschwindigkeit des Kupfers 17 bis 45 μ pro Minute. Diese Geschwindigkeit ist überraschenderweise 5- bis 15-mal so groß als bei der Verwendung von zusatzstofffreien Ätzlösungen. In diesem Falle beträgt die Geschwindigkeit normalerweise 3 bis 4 μ pro Minute.

Der hierin genannte Ätzfaktor stellt das Verhältnis der senkrecht geätzten Tiefe zum maximalen inneren Spielraum unter dem Abdeckmaterial, gemessen von der geätzten senkrechten Ebene, dar. Bei dem Verfahren der Erfindung liegt der Ätzfaktor im Bereich von 2,5 bis 3,5 im Vergleich zu einem Wert von 0,3 bis 0,4, der bei Verwendung von zusatzfreien Ätzlösungen erhalten wird. Somit ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Grundplatten für gedruckte Präzisionsschaltungen mit einer extrem feinen Schaltkreisbreite geeignet.

Beim Ätzen von Grundplatten für gedruckte Schaltkreise mit beständigen Metallen können ausgezeichnete Ätzwirkungen erhalten werden, ohne daß irgendwelche Verfärbungen der beständigen Metalloberflächen erhalten werden.

Hinsichtlich der Ätztemperatur wird es aufgrund der Tatsache, daß die herkömmlichen Ätzeinrichtungen hauptsächlich aus Kunststoffen bestehen, bevorzugt, bei niederen Temperaturen zu arbeiten. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden schon bei solchen niedrigen Temperaturen hohe Ätzgeschwindigkeiten erreicht, die bei Verwendung der herkömmlichen, Quecksilber enthaltenden Ätzflüssigkeiten nicht erzielbar sind. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann daher schon bei Raumtemperatur bequem durchgeführt werden.

Da die erfindungsgemäß verwendete Ätzlösung keine besonderen Einflüsse auf die Materialien der Platten der gedruckten Schaltungen und der Ätzeinrichtungen ausübt, kann das Verfahren mit allen herkömmlichen Materialien und Einrichtungen ausgeführt werden.

Neben Kupfer können auch Kupferlegierungen, wie Messing, Bronze, Berylliumkupfer, Konstantan und dergleichen, gemäß der Erfindung geätzt werden.

Als Beispiele für in den erfindungsgemäß verwendeten Ätzlösungen eingesetzte Peroxysulfate können genannt werden: Ammonium-, Kalium-, Natrium- und Lithiumperoxymonosulfat und Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Barium-, Lithium- und Strontiumperoxydisulfat. Von diesen Verbindungen werden besonders Ammoniumperoxymonosulfat und Ammoniumperoxydisulfat bevorzugt.

Die verwendete Ätzlösung enthält das Peroxysulfat in Mengen von 5 Gew.-% bis zur maximalen Löslichkeit, vorzugsweise von 5 bis 25 Gew.-% sowie erforderlichenfalls Orthophosphorsäure und/oder Schwefelsäure in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%. Die erfindungsgemäß verwendete Ätzlösung enthält weiterhin als Additiv wenigstens eine Azolverbindung der angegebenen Art als primäre Komponente in Mengen von 5 ppm bis zur maximalen Löslichkeit, vorzugsweise von 10 bis 10 000 ppm, und zwar entweder für sich oder zusammen mit wenigstens einer Halogenverbindung in Mengen von 0,1 ppm bis 1000 ppm, vorzugsweise von 0,1 ppm bis 50 ppm, in Form von Halogenionen.

Bei dem Verfahren der Erfindung beträgt die Ätztemperatur 20 bis 80°C, vorzugsweise 20 bis 50°C. Eine Erhöhung der Ätztemperatur, um die Ätzgeschwindigkeit zu steigern, ist nicht zweckmäßig, da aufgrund einer beschleunigten Zersetzung des Peroxysulfats und einer beschleunigten Oxydation, Zersetzung und Verflüchtigung der Azole und der Halogenide hierdurch die Gleichmäßigkeit der Ätzgeschwindigkeit nachteilig beeinflusst wird.

Durch das Verfahren der Erfindung können im Vergleich zu der Notwendigkeit von zusatzfreien Ätzlösungen erhebliche Verbesserungen der fertigen Materialien erzielt werden. Darüber hinaus werden nicht nur Vorteile hinsichtlich der Ätzgeschwindigkeit und des Endzustands erreicht, sondern auch die Möglichkeit einer Verunreinigung von Flüssen mit Quecksilber vollständig ausgeschaltet.

Die Erfindung wird in den Beispielen erläutert.

Beispiele 1 bis 9

Auf folgende Weise wurde ein Schaltkreismuster hergestellt: Auf eine mit Kupfer bedeckte Laminatplatte mit den Abmessungen 5 cm x 5 cm, in welcher eine Kupferfolie von 35 μ eng laminiert war, wurde ein organisches, lichtempfindliches Harz aufgebracht. Sodann wurde auf das resultierende Substrat ein photographisches Negativ aufgelegt. Unter Verwendung einer Quecksilberlampe wurde sodann belichtet und der nicht belichtete Teil wurde mit einem Lösungsmittel aus Trichloräthylen und Methylenchlorid entfernt.

Es wurde eine Lösung hergestellt, die 250 g/l Ammoniumperoxydisulfat und 50 ml/l einer 75 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Orthophosphorsäure enthielt. Zu der resultierenden Lösung wurde als Additiv 3-Amino-1,2,4-triazol entweder flüssig oder in Kombination mit Natriumchlorid in verschiedenen Mengen gegeben, wodurch einzelne Ätzlösungen erhalten wurden. Das Ätzen erfolgte unter Verwendung dieser Ätzlösungen und einer rotierenden, scheibenartigen Sprühätzvorrichtung bei einer Temperatur von 40°C. Der Sprühdruck betrug 0,5 kg/cm².

Nach Beendigung des Ätzens wurde die Grundplatte zerschnitten und in ein Harz eingebettet, um den Ätzfaktor zu messen. Die Messung erfolgte, indem der geätzte Teil der Kupferfolie unter einem Mikroskop betrachtet wurde, um das Verhältnis der senkrecht geätzten Tiefe zu dem maximalen Spielraum unterhalb des Abdeck-Materials von der geätzten rechtwinkligen Ebene zu bestimmen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Beispiel Nr.	3-Amino-1,2,4-triazol (ppm)	Additivart Natriumchlorid (ppm)	Ätzgeschwindigkeit (μ /min)	Ätzfaktor
1	100	-	17,3	1,9
2	1000	-	20,1	2,2
3	100	16	36,2	3,0
4	200	16	36,0	2,8
5	300	16	36,3	3,2
6	300	48	35,8	3,0
7	300	80	36,2	3,2
8	300	160	37,0	3,0
9	300	320	36,0	3,1
<u>Vergleichsversuche</u>				
1	-	-	3,2	0,3
2	-	16	2,0	0,1

Beispiele 10 bis 23

Wie in den Beispielen 1 bis 9 wurde ein Schaltungsmuster hergestellt und unter Verwendung der gleichen Ätzeinrichtung und der gleichen Ätzbedingungen geätzt, mit der Ausnahme, daß die Ätzlösung verschiedene Arten von Additiven in verschiedenen Mengen enthielt, wie es in Tabelle II gezeigt wird. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Beispiel Nr.	Additivart	Zugegebene Menge (ppm)	Ätzgeschwin- digkeit (μ /min)	Ätz- faktor
10	3-Amino-1,2,4-triazol Salzsäure	300 10	35,1	3,0
11	3-Amino-1,2,4-triazol Ammoniumchlorid	300 15	33,8	3,1
12	3-Amino-1,2,4-triazol Natriumhypochlorit	300 21	34,5	3,2
13	3-Amino-1,2,4-triazol Kaliumbromid	300 15	34,0	3,1
14	3-Amino-1,2,4-triazol Kaliumbromat	300 21	35,5	3,1
15	3-Amino-1,2,4-triazol Kaliumdichlorisocyanurat	200 33	31,3	3,0
16	1-Amino-1,2,3-triazol	200	19,3	2,1
17	1-Amino-1,2,3-triazol Natriumchlorid	200 16	32,0	2,8
18	Benzotriazol	100	16,4	2,0
19	Benzotriazol Natriumchlorid	100 16	20,3	2,1
20	5-Amino-tetrazol	100	18,1	1,9
21	5-Amino-tetrazol Natriumchlorid	100 16	21,2	2,3
22	3-Amino-1,2,4-triazol 1-Amino-1,2,3-triazol Natriumchlorid	300 300 16	35,2	3,2
23	3-Amino-1,2,4-triazol Natriumchlorid Kaliumbromid	300 16 15	34,2	3,2

Beispiele 24 bis 35

Wie in den Beispielen 1 bis 9 wurde ein Schaltkreismuster hergestellt und unter Verwendung einer Ätzlösung geätzt, die 250 g/l Natriumperoxydisulfat und 50 ml/l einer 75 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Orthophosphorsäure enthielt. Diese Lösung enthielt weiterhin verschiedene Arten und Mengen von Additiven gemäß den Angaben der Tabelle III. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Beispiel Nr.	Additivart	Zugege- bene Menge (ppm)	Ätzgeschwin- digkeit (μ /min)	Ätz- faktor
24	3-Amino-1,2,4-triazol	1000	18,5	2,0
25	3-Amino-1,2,4-triazol	300	34,2	3,0
	Natriumchlorid	16		
26	3-Methyl-1,2,4-triazol	200	18,1	2,1
27	3-Methyl-1,2,4-triazol	200	33,7	3,0
	Ammoniumchlorid	15		
28	3-Amino-1,2,4-triazol	300		
	1-Amino-1,2,3-triazol	300	33,5	3,0
	Natriumchlorid	16		
29	3-Amino-1,2,4-triazol	300	36,5	3,2
	Kaliumbromid	15		
30	1-Amino-1,2,3-triazol	300	17,3	2,0
31	1-Amino-1,2,3-triazol	300	32,5	2,9
	Natriumchlorid	16		
32	1-Amino-benzotriazol	500	18,1	2,0
33	1-Amino-benzotriazol	500	33,8	2,9
	Natriumchlorid	16		
34	5-Amino-1-methyl- tetrazol	500	16,8	1,7
35	5-Amino-1-methyl- tetrazol	500	30,4	2,8
	Natriumchlorid	16		
<hr/> Vergleichsversuch <hr/>				
3	-	-	2,6	0,3

Beispiele 36 bis 43

Wie in den Beispielen 1 bis 9 wurde ein Schaltkreismuster hergestellt und unter Verwendung einer Ätzlösung geätzt, die 100 g/l Ammoniumperoxymonosulfat und 50 g/l Schwefelsäure enthielt. Diese Lösung enthielt weiterhin verschiedene Arten und Mengen von Additiven gemäß den Angaben der Tabelle IV. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Beispiel Nr.	Additivart	Zugegebene Menge (ppm)	Ätzgeschwin- digkeit (μ /min)	Ätz- faktor
36	3-Amino-1,2,4-triazol	100	26,5	2,3
37	3-Amino-1,2,4-triazol	1000	27,3	2,4
38	3-Amino-1,2,4-triazol	300	45,2	3,5
	Natriumchlorid	16		
39	3-Amino-1,2,4-triazol	300	43,5	3,4
	Kaliumjodid	13		
40	5-Amino-tetrazol	100	31,0	2,8
	Natriumchlorid	16		
41	3-Amino-1,2,4-triazol	300		
	1-Amino-1,2,3-triazol	300	44,5	3,3
	Natriumchlorid	16		
42	1-Amino-5-methyl-1,2,3-triazol	200	16,5	1,9
43	1-Amino-5-methyl-1,2,3-triazol	200	31,8	2,9
	Natriumchlorid	16		
<hr/>				
Vergleichsversuch				
4	-	-	8,3	1,2

Beispiele 44 bis 49

Das Ätzen erfolgte wie in den Beispielen 1 bis 9 mit der Ausnahme, daß anstelle der mit einer Kupferfolie von $35\ \mu$ ausgekleideten laminierten Platte eine Messingplatte (80% Cu und 20% Zn) verwendet wurde. In Tabelle V sind die Arten und Mengen der verwendeten Additive und die Ergebnisse der Versuche zusammengestellt.

Tabelle V

Beispiel Nr.	Additivart	Zugegebene Menge (ppm)	Ätzgeschwindigkeit (μ /min)
44	3-Amino-1,2,4-triazol Natriumchlorid	300 16	23,9
45	3-Amino-1,2,4-triazol Kaliumbromat	300 21	24,5
46	1-Amino-5-methyl-triazol Natriumchlorid	500 16	25,1
47	Benzotriazol Natriumchlorid	500 16	22,8
48	5-Amino-tetrazol Natriumchlorid	500 16	23,4
49	2-Methyl-tetrazol Natriumchlorid	500 16	23,8
<hr/>			
Vergleichsversuch			
5	-	-	2,2

Beispiele 50 bis 61

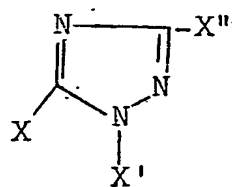
Es wurde ein Schaltkreismuster wie in den Beispielen 1 bis 9 hergestellt, wobei als Deckmittel ein Lötmetall aus 60% Zinn und 40% Blei anstelle des organischen, lichtempfindlichen Harzes verwendet wurde. Das Ätzen erfolgte wie in den Beispielen 1 bis 9. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI

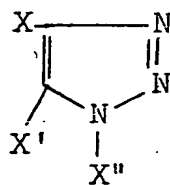
Beispiel Nr.	Additivart	Zugege- bene Menge (ppm)	Ätzge- schwin- digkeit (μ /min)	Ätz- faktor	Aussehen der Ober- fläche des Lötmetalls
50	3-Amino-1,2,4-triazol	100	17,3	1,9	glänzend
51	3-Amino-1,2,4-triazol	1000	20,1	2,2	"
52	3-Amino-1,2,4-triazol	300	36,3	3,0	"
	Natriumchlorid	16			
53	3-Amino-1,2,4-triazol	300	34,0	2,8	"
	Kaliumbromid	15			
54	3-Amino-1,2,4-triazol	300			
	1-Amino-1,2,3-triazol	300	35,2	3,1	"
	Natriumchlorid				
55	3-Amino-1,2,4-triazol	300			
	Natriumchlorid	16	34,2	3,0	"
	Kaliumbromid	15			
56	3-Amino-1,2,4-triazol	300	31,3	3,0	"
	Dichlorisocyanur- säure	33			
57	1-Amino-5-methyl- 1,2,3-triazol	300	32,5	2,9	"
	Natriumchlorid	16			
58	Penzotriazol	100	20,3	2,1	"
	Natriumchlorid	16			
59	5-Amino-tetrazol	100	21,2	2,3	"
	Natriumchlorid	16			
60	5-Amino-1-methyl- tetrazol	300	21,4	2,0	"
	Natriumchlorid	16			
61	1-Amino-1,2,3-triazol	300	20	2,3	"
	Acetyl bromid	15			
Vergleichsversuch					
6	-	-	3,2	0,3	leicht grau

P a t e n t a n s p r ü c h e

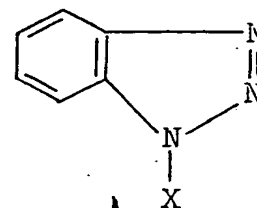
1. Verfahren zum Ätzen von Kupfer und dessen Legierungen unter Verwendung einer sauren wäßrigen Peroxysulfat-Lösung als Ätzlösung, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ätzflüssigkeit verwendet, die wenigstens eine Azol-Verbindung der allgemeinen Formel



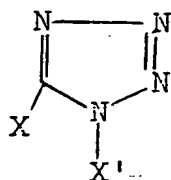
(I)



(II)

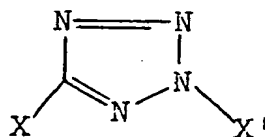


(III)



(IV)

oder



(V)

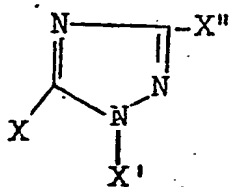
worin X, X' und X'', die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Aminogruppen, Aminoalkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, als primäre Komponente und erforderlichenfalls ein oder mehrere Halogenide als sekundäre Komponente enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Azolverbindung 1,2,4-Triazol, 3-Methyl-1,2,4-triazol, 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol, 1-Amino-1,2,4-triazol, 3-Amino-1,2,4-triazol, 5-Amino-3-methyl-1,2,4-triazol, 3-(β-Aminoäthyl)-1,2,4-triazol, 3-Isopropyl-1,2,4-triazol, 1,2,3-Triazol, 1-Methyl-1,2,3-triazol, 1-Amino-1,2,3-triazol, 1-Amino-5-methyl-1,2,3-triazol, 4,5-Dimethyl-

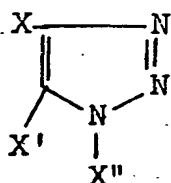
1,2,3-triazol, 1-Amino-5-(n)-propyl-1,2,3-triazol, 1-(β -Amino-äthyl)-1,2,3-triazol, Benzotriazol, 1-Methyl-benzotriazol, 1-Amino-benzotriazol, 1-Äthyl-benzotriazol, Tetrazol, 1-Methyl-tetrazol, 2-Methyl-tetrazol, 5-Amino-tetrazol, 5-Amino-1-methyl-tetrazol und/oder 1-(β -Aminoäthyl)-tetrazol verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenid Fluorwasserstoff oder dessen Salze, Chlorwasserstoff oder dessen Salze, Bromwasserstoff oder dessen Salze, Jodwasserstoff oder dessen Salze, ein Oxid des Fluors, Chlors, Broms oder Jods, eine Oxysäure des Chlors, Broms oder Jods bzw. deren Salze, Dichlorisocyanursäure oder deren Salze, 1-chlordiäthyläther, ein organisches Säurehalogenid oder ein Gemisch hiervon verwendet.

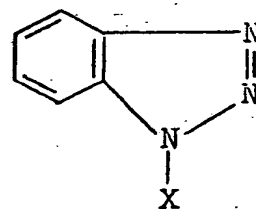
4. Wässrige Lösung zum Ätzen von Kupfer und dessen Legierungen, enthaltend Peroxysulfat, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich wenigstens eine Azol-Verbindung der allgemeinen Formel



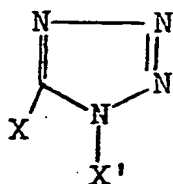
(I)



(II)

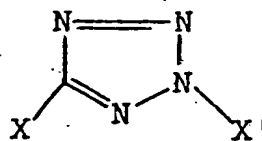


(III)



(IV)

oder



(V)

worin X, X' und X'', die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Aminogruppen, Aminoalkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, als primäre Komponente und erforderlichenfalls ein oder mehrere Halogenide als sekundäre Komponente enthält.

5. Lösung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Azolverbindung 1,2,4-Triazol, 3-Methyl-1,2,4-triazol, 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol, 1-Amino-1,2,4-triazol, 3-Amino-1,2,4-triazol, 5-Amino-3-methyl-1,2,4-triazol, 3-(β -Aminoäthyl)-1,2,4-triazol, 3-Isopropyl-1,2,4-triazol, 1,2,3-Triazol, 1-Methyl-1,2,3-triazol, 1-Amino-1,2,3-triazol, 1-Amino-5-methyl-1,2,3-triazol, 4,5-Dimethyl-1,2,3-triazol, 1-Amino-5-(n)propyl-1,2,3-triazol, 1-(β -Aminoäthyl)-1,2,3-triazol, Benzotriazol, 1-Methyl-benzotriazol, 1-Amino-benzotriazol, 1-Äthyl-benzotriazol, Tetrazol, 1-Methyl-tetrazol, 2-Methyl-tetrazol, 5-Amino-tetrazol, 5-Amino-1-methyl-tetrazol und/oder 1-(β -Aminoäthyl)-tetrazol ist.

6. Lösung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Halogenid Fluorwasserstoff oder dessen Salze, Chlorwasserstoff oder dessen Salze, Bromwasserstoff oder dessen Salze, Jodwasserstoff oder dessen Salze, ein Oxid des Fluors, Chlors, Broms oder Jods, eine Oxysäure des Chlors, Broms oder Jods bzw. deren Salze, Dichlorisocyanursäure oder deren Salze, 1-Chlordiäthyläther, ein organisches Säurehalogenid oder ein Gemisch hiervon ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)